

Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005 #2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/15083

26.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

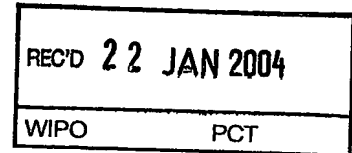
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-343611

[ST. 10/C]: [JP2002-343611]

出 願 人
Applicant(s): 帝国石油株式会社
信越化学工業株式会社

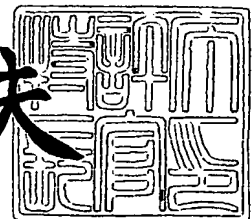


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3108960

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-147

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/14 102

【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区幡ヶ谷 1-31-10 帝国石油株式会社
内

【氏名】 巴 保義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区幡ヶ谷 1-31-10 帝国石油株式会社
内

【氏名】 清水 誠

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町人見 1-10 信越化学工業株式
会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 宝田 充弘

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町人見 1-10 信越化学工業株式
会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 池田 輝喜

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町人見 1-10 信越化学工業株式
会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 青木 良隆

【特許出願人】

【識別番号】 591234178

【氏名又は名称】 帝国石油株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107250

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 信之

【選任した代理人】

【識別番号】 100119220

【弁理士】

【氏名又は名称】 片寄 武彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100116001

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 俊秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048301

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

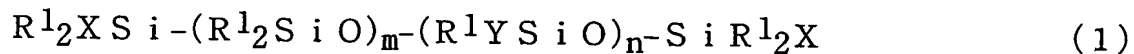
【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸性ガス除去用アミン溶液に添加される腐食抑制作用及び消泡作用を有する添加剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカノールアミン（以下、アミンと略す）を 40 重量%以上含有する水溶液で酸性ガスを除去する酸性ガス除去用アミン溶液に添加される添加剤において、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を 0.1～5000 ppm 存在させる事を特徴とする酸性ガス除去用アミン溶液添加剤。

【請求項 2】 下記式（1）で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～99 重量%、及び BET 法による比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50 重量%の混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の酸性ガス除去用アミン溶液添加剤。



（但し、 R^1 は炭素数 1～6 の 1 価炭化水素基、X は炭素数 1～4 のアルコキシ基、水酸基、 R^1 或いは Y を示し、Y は $-\text{R}^2\text{O}-(\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O})_q-\text{R}^3$ を、 R^2 は炭素数 3～6 の 2 価炭化水素基、 R^3 は水素原子、炭素数 1～4 の炭化水素基或いはアシル基、m は 10～200、n は 0～50、p は 2～4、q は 5～50 の整数を表わし、n が 0 の場合は X が Y である。）

【請求項 3】 式（1）で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～98 重量%、BET 法による比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50 重量%、及びノニオン系界面活性剤 1～40 重量%の混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の酸性ガス除去用アミン溶液添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二酸化炭素や硫化水素などの酸性ガスを除去する高濃度アミン〔好ましくは 2-（2-アミノエトキシ）エタノール（以下、「ジグリコールアミン」という）〕溶液に添加される発泡及び腐食防止効果を有する添加剤に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

天然ガスや製油所のオフガスには水分及び二酸化炭素や硫化水素といった酸性ガスが含まれている。そこで、腐食防止及び処理ガスの熱量確保の観点から水分及び酸性ガスを除去しなければならない。酸性ガスの除去には古くから、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類の水溶液が用いられているが、運転コストの低減、生産効率の上昇のために、アミン濃度を高めて除去装置の小型化が試みられている。しかし、アミン濃度を高くすると炭素鋼やステンレス鋼からなる装置材料を腐食させるという問題が生じることから、比較的腐食性の低いと言われていたジグリコールアミン水溶液が採用された経緯がある。しかし、ジグリコールアミンを用いた場合でも 2 5 % 以上の濃度に高めると、装置材料の腐食が激しくなった。特に、吸収した酸性ガスを加熱によりアミン溶液から脱離させるアミン再生塔のステンレス鋼に激しい腐食が見受けられた。高合金のカーペンター 2 0 C b 3 も使用されたが腐食を抑えることはできなかった。

【 0 0 0 3 】

一方、天然ガスとジグリコールアミンが向流接触する酸性ガス吸収塔内で発泡が頻繁に発生し、アミン溶液の不均一な流れにより腐食が促進された。発泡を抑えるために様々な消泡剤が使用されたもののいずれも効果はなく、消泡剤の過剰な添加がかえって発泡を促しているとの懸念が持たれた。

【 0 0 0 4 】

腐食生成物が泡を安定化し発泡傾向を高め、逆に発泡が腐食を促進することから、消泡作用と腐食抑制作用を有する添加剤が必要とされた。

【 0 0 0 5 】

腐食抑制剤としてのクロム添加は昨今の 6 価クロムの公害問題で、環境的にも避けられつつあり好ましくなく、高濃度のジグリコールアミン条件下で長期間使用できる除去装置が望まれていた。更に、悪い事には酸性ガス除去工程は高温雰囲気下の為非常に泡立ち易く、生産性を高める上で、消泡剤が添加されるが効率の良いものは今迄無かった。結果的に消泡剤の添加量が 5 0 0 0 p p m 以上になり、装置にシリコン分の付着が見られ、かえって生産性を落とすといった不具

合もあった。

【0006】

【特許文献1】

特表 2002-519171 号公報

【特許文献2】

特開平 7-53206 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、酸性ガス除去用のアミン〔好ましくは 2-（2-アミノエトキシ）エタノール（以下、「ジグリコールアミン」と略する。）〕溶液が 40% 以上の高濃度でも、炭素鋼やステンレス鋼といった酸性ガス除去装置を構成する材料に対して、腐食抑制作用を有し、更に酸性ガス除去工程中に消泡作用を有する酸性ガス除去用アルカノールアミン（以下、「アミン」という。）溶液の添加剤を提供することを目的とする。

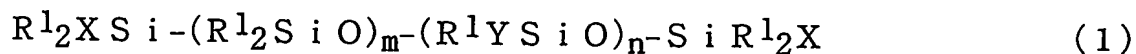
【0008】

【問題を解決するための手段】

本第 1 発明は、上記課題を解決するために、アミンを 40 重量%以上含有する水溶液で酸性ガスを除去する酸性ガス除去用アミン溶液に添加される添加剤において、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を 0.1～5000 ppm 存在させる事を特徴とする。

【0009】

本第 2 発明は、本第 1 発明の酸性ガス除去用アミン溶液添加剤において、下記式（1）で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～99 重量%、及び BET 法による比表面積が 50 m²/g 以上の微粉末シリカ 1～50 重量%の混合物であることを特徴とする。



（但し、R¹は炭素数 1～6 の 1 価炭化水素基、X は炭素数 1～4 のアルコキシ基、水酸基、R¹或いは Y を示し、Y は -R²O - (C_pH_{2p}O)_q - R³ を、R²は炭素数 3～6 の 2 価炭化水素基、R³は水素原子、炭素数 1～4 の炭化水素基或い

はアシル基、 m は10～200、 n は0～50、 p は2～4、 q は5～50の整数を表わし、 n が0の場合は X が Y である。)

【0010】

本第3発明は、本第1発明の酸性ガス除去用アミン溶液添加剤において、式(1)で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～98重量%、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50重量%、及びノニオン系界面活性剤1～40重量%の混合物であることを特徴とする。

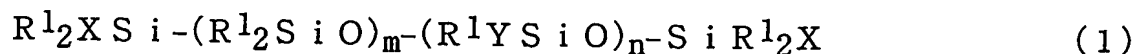
【0011】

【発明の実施形態】

本発明の実施形態を図により説明する。図1は、アミン水溶液による酸性ガス除去ユニットの概略を示すものである。アミンを40重量%以上含有する酸性ガス除去用アミン水溶液を酸性ガス吸収塔頂部から供給し、酸性ガスを含む天然ガスを吸収塔下部から導入して、60～85℃で向流接触させる際に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を添加することにより、発泡を抑えながら有効に酸性ガスを除去することが可能となり、かつ除去装置の腐食も少なくすることができた。

【0012】

本発明を以下に詳細に説明すると、酸性ガスの吸収溶液としてはアミンを40重量%以上含有する水溶液が使用され、更に好ましくは60～65重量%のアミン水溶液を用いる事により、運転の効率化も可能となる。これに添加されるシリコン系の添加剤としては下記式(1)で示されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～99重量%、及びBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50重量%の混合物が有効で、従来のジメチルポリシロキサンと微粉末シリカの混合物を乳化した物に比較して、消泡効果が著しく改善される。さらにステンレス鋼や炭素鋼などの装置材料の腐食抑制作用も認められた。



(但し R^1 は炭素数1～6の1価炭化水素基、 Y は $-\text{R}^2\text{O}-(\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O})_q-\text{R}^3$

を、Xは炭素数1～4のアルコキシ基、アシル基、水酸基、 R^1 或いはYを示し、 R^2 は炭素数3～6の2価炭化水素基、 R^3 は水素原子、炭素数1～4の炭化水素基或いはアシル基、mは10～200、nは0～50、pは2～4、qは5～50の整数を表わし、nが0の場合はXがYである。)

【0013】

従来のジメチルポリシロキサン乳化系添加剤は水系での分散性が高温、塩基性条件下では悪くなり、消泡性低下、添加剤添加の繰り返しでシリコンオイルが析出し、結果的には装置配管内に付着するのでかえって生産性低下を来す。また、ステンレス鋼や炭素鋼などの装置材料の腐食促進作用を示す添加剤も存在する。しかし、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンは水への分散性が良好な為、上記の様な不具合がなく、長期に亘って使用しても装置材料の腐食が少なく、炭素鋼やステンレス鋼でも充分使用に耐えうる事を見出した。

【0014】

本発明で使用されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンとしては式(1)で示されるものが好ましく、 R^1 は $C_1\sim 6$ の炭化水素基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基などのアルキル基、アリール基が、特に好ましくはメチル基である。Xは炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基、 R^1 或いはY即ち、式(2)で示されるポリオキシアルキレン基含有基を示す。



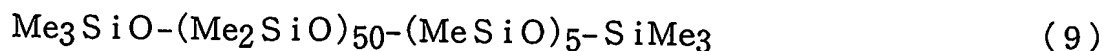
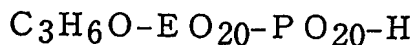
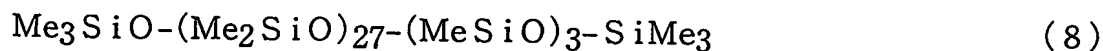
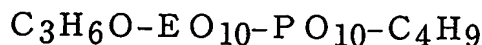
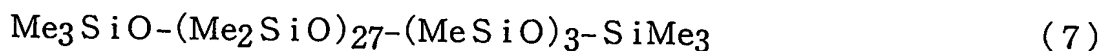
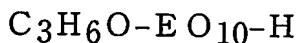
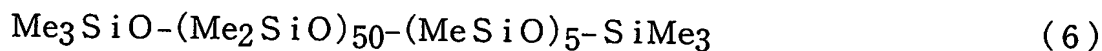
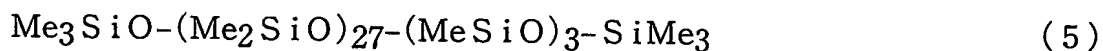
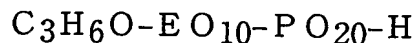
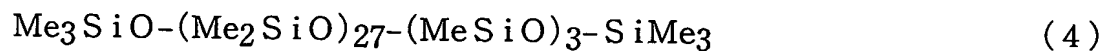
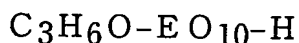
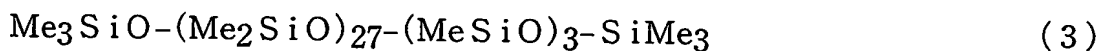
式中 R^2 は $C_3\sim 6$ の2価炭化水素基を、 R^3 は水素原子、炭素数1～4の炭化水素基或いはアシル基を示し、mは10～200、nは0～50、pは2～4、qは5～50の整数を表わし、nが0の場合はXがYである。ポリオキシアルキレン基としてはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、或いはポリオキシブチレン単位が例示され、各々のうち1種或いは2種以上の共重合体でも良いが、特にp=2のポリオキシエチレン含有有機基を8重量%以上含有するオルガノポリシロキサンが酸性ガス吸収溶液に分散させる上で、好ましい。

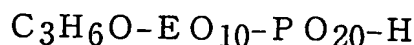
【0015】

mは10～200の整数を表わし、10未満では消泡性に乏しく、200を越

えると粘度が高くなり過ぎて作業性が悪くなり好ましくない。特に好ましいmの範囲としては15～150である。nは0～50の整数が好ましく、0の場合は両末端に式(2)のポリオキシアルキレン含有基を存在させ、nが50を越えた場合は全体的にシロキサン部分が少なくなり、消泡性に乏しくなるので好ましくない。qは5～50の整数である事が好ましく、5未満では水に対する分散性が乏しくなり、50を越えると消泡性が低下するので好ましくない。特に消泡性、分散性面で、qとしては7～40が好適である。具体的には下記に示す化合物をあげる事が出来る。Meはメチル基を、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を示す。

【0016】





【0017】

式(1)で示されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～99重量%、及びBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ1～50重量%の混合物が消泡性を発揮する材料として、酸性ガス除去剤中に0.1～5000ppm存在させる事が好ましく、微粉末シリカは消泡持続性を高める目的で使用されるもので、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、特に限定されるものではない。使用される微粉末シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカの何れでも良く、沈降シリカ、シリカキセロゲル、ヒュームドシリカさらにはその表面を有機シリル基で処理したシリカ等が例示され、具体的にはアエロジル(デグッサ製商品名)、ニプシル(日本シリカ製商品名)、キャボシル(キャボット製商品名)などがあげられる。なお、この微粉末シリカとしてはBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものとするのが好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積では消泡性が悪くなる。特に、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカは消泡活性面で好ましい。ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカの混合比は50～99/50～1重量%が作業性面、消泡持続性面で好ましい。微粉末シリカが1重量%未満では消泡持続性に劣り、50重量%を越えるとポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンの混合が高粘度になり過ぎて、困難で工業的には不適であり、特に2～40重量%が好ましい。

【0018】

更に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカの混合物の水溶液中での分散性を高める目的で、界面活性剤を添加して、酸性ガス除去用アミン溶液に含有させる事もできる。使用される界面活性剤としてはノニオン系、カチオン系、アニオン系のいずれも使用する事が出来るが、分散性の面からノニオン系が好ましい。例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エ

ステル、ポリオキシエチレンひまし油エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルキルスルホン酸塩等があげられる。これら界面活性剤を用いた場合は配合量として、式(1)で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～98重量%、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50重量%、及び界面活性剤 1～40重量%の混合物であることが好ましい。界面活性剤の添加量が40重量%を越えると消泡性が悪くなるので好ましくない。

【0019】

更に本発明では、アミンを40重量%以上含有する水溶液に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を0.1～5000ppm存在させてなる酸性ガス除去用アミン溶液を酸性ガス吸収塔頂部から供給し、酸性ガスを含有する天然ガスを吸収塔下部から導入して、60～85℃で向流接触させる事により酸性ガス除去方法が示される(図1参照)。この際に酸性ガスはアミンに吸収される。酸性ガスを吸収したアミン水溶液は塔底部から出て、アミン再生塔の塔頂部に導かれ、再生塔内でリボイラーからのスチームとの向流接触により、90～136℃に昇温され酸性ガスがアミン水溶液から脱離される。酸性ガスを放出したアミン水溶液はリボイラーに送られ、加熱されて高温となったアミン水溶液とスチームの二相流になって再生塔底部に戻る。この高温アミン水溶液は塔底から出て、冷却後、再び吸収塔に導かれる。この様に過酷な条件下で、長時間運転する事により、ステンレス鋼といえども腐食する事に成る。

【0020】

しかし、本発明の酸性ガス除去アミン溶液用添加剤を用いる事により、著しく腐食が抑えられることが判明した。実験室のオートクレイプ内に収容した試験管内に腐食環境を再現し、その中に炭素鋼試験片を浸漬し腐食抑制効果を調べた。腐食速度は浸漬試験前後の炭素鋼試験片の重量減から算出した。結果を図2に示す。比較例2のシリコーンエマルジョン—1(後出)の1%の添加により腐食が促進され、3%においてもさらに腐食が上昇した。これに対し、比較例1のシリコーン混合物—2(後出)の添加により腐食は抑制され、その添加濃度とともに

抑制効果は増大した。さらに実施例 1 のシリコーン混合物—1（後出）の添加により腐食はより顕著に抑制され、その 3 % の添加で腐食速度は $1/10$ に低減した。

【0021】

耐食性の機構についての詳細は明らかに成っていないが、本発明のポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物は運転中に熱分解して、装置材料の炭素鋼及びステンレス鋼表面でメチルシロキサン系の撥水性を有する保護膜を形成することにより、耐食性が現れたものと推定される。

【0022】

一方、天然ガスとアミン水溶液が向流接触する酸性ガス吸収塔内で運転当初より頻繁に発生し、運転操作性の低下等様々な障害の原因となっていた発泡が、本発明の酸性ガス除去溶液用添加剤を用いる事により、激減することが判明した。原因は、本発明のポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物が極めて高い消泡効果を有し、それに伴うアミン水溶液への添加量減少によって、装置へのシリコーン分の付着が軽減され発泡が抑制されたものと推定される。

【0023】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1.

65 % のジグリコールアミン水溶液と、式 (5) で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 85 重量部、ポリオキシエチレン (E010 モル) ノニルフェニルエーテル 5 重量部及び、エアロジル 200（日本エアロジル株式会社製商品名、比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）10 重量部からなる混合物（以下、シリコーン混合物—1 という）を用い、南長岡ガス田の天然ガス（約 6 % の炭酸ガスと約 5 ppm の硫化水素を含有）を対象に、24 ヶ月間の長期連続運転を行った。

【0 0 2 4】

運転時の発泡の際には、上記シリコン混合物—1、12.5mlを水で希釈して添加した。65%ジグリコールアミン水溶液の保有量は28klである。シリコン混合物—1添加回数の推移を図3に示す。注入開始直後を除いて、1日当たりの注入回数（発泡回数と等しい）は数回から十数回と低いレベルに（この酸性ガス除去装置としては）抑えられ、非常に効果的な消泡作用を有する添加剤と判断された。

【0 0 2 5】

また、シリコン混合物—1添加開始直後と1ヶ月後および2ヶ月後に実プラントから酸性ガスを吸収したジグリコールアミン水溶液を採取し、ステンレス鋼に対する腐食性の変化を調べた。オートクレイブ内に採取したジグリコールアミン水溶液を入れ、高温・炭酸ガス環境下で試験片を取り付けたセルを高速回転させ、試験片の重量減から腐食速度を算出した。結果を図4に示す。シリコン混合物—1添加開始1ヶ月後には若干腐食が上昇したが、2ヶ月後には腐食は効果的に抑制された。ステンレス鋼に対する腐食抑制作用を示す結果であった。

【0 0 2 6】

また、24ヶ月経過前後の再生塔シェル（SUS304L鋼）の残存肉厚を調べ、結果を図5に示す。図5の横軸は再生塔の棚段の番号で数字の小さな方が底部に相当する。一方、縦軸は残存肉厚で単位はmmである。H7—H13は、再生塔シェルの残存肉厚の測定を実施した年を示すもので、H7は平成7年に実施したものであり、H13は平成13年に実施したことを示す。シリコン混合物—1添加時の肉厚減の進行はH11からH13にかけてである。H7からH9にかけての比較例1およびH9からH11にかけての比較例2と比べ、肉厚減の進行が少ないことが確認された。特に11段より上部のより低温側で顕著であった。シリコン混合物—1の腐食抑制作用が実装置においても実証された。

【0 0 2 7】

比較例1.

65%のジグリコールアミン水溶液と、式（5）で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン94重量部、ポリオキシエチレン（EO10

モル) ノニルフェニルエーテル 6 重量部からなる混合物 (以下、シリコーン混合物-2 という) を用い、南長岡ガス田の天然ガス (約 6 % の炭酸ガスと約 5 ppm の硫化水素を含有) で、24 ヶ月間の長期連続運転を行った。運転時の発泡の際には、上記シリコーン混合物-2、17 ml を水に希釈して添加した。65 % ジグリコールアミン水溶液の保有量は 28 kl である。シリコーン混合物-2 添加回数の推移を図 3 に示す

【0028】

シリコーン混合物-2 の 1 日当たりの添加回数 (発泡回数と等しい) は 10 回から 20 数回のレベルであったが、後半には 70 回を超えることがありプラントを安定に運転する上で不適當、すなわち消泡効果が不十分と判定された。

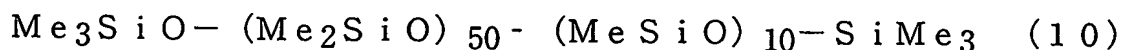
【0029】

24 ヶ月経過前後の再生塔の SUS 304 L 製シェルの残存肉厚を調べ、結果を図 5 に示す。シリコーン混合物-2 添加時の肉厚減の進行は H7 から H9 にかけてである。7-17 段の広い範囲で許容範囲を超える腐食の進行が認められた。

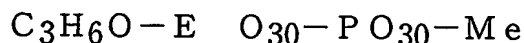
【0030】

比較例 2.

粘度が $3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ で $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位を 0.001 モル分率含有する分岐状のジメチルポリシロキサン 90 重量部、微粉末シリカとして AEROSIL 200 [日本アエロジル (株) 社製、比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$] をヘキサメチルジシラザンで表面処理した表面疎水化処理シリカ 10 重量部からなる混合物に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン (式 10) 200 重量部、



|



ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体 ($\text{HO}-\text{EO}_{30}-\text{PO}_30-\text{H}$) 200 重量部に、水 1100 重量部を添加、乳化してなるシリコーンエマルジョン (以下、シリコーンエマルジョン-1 という) を用い、南長岡ガス田

の天然ガス（約 6 % の炭酸ガスと約 5 p p m の硫化水素を含有）で、24 ヶ月間の長期連続運転を行った。

【0031】

運転時の発泡の際には、上記シリコーンエマルジョン-1、62.5 ml を水に希釈して添加した。65 % ジグリコールアミン水溶液の保有量は 28 kl である。シリコーンエマルジョン-1 添加回数の推移を図 3 に示す。シリコーンエマルジョン-1 の 1 日当たりの添加回数（発泡回数と等しい）は 15 回から 50 回のレベルであったが、後半には 50 回を超えることがありプラントを安定に運転する上で問題となった。すなわち消泡効果が不十分と判定された。

24 ヶ月経過前後の再生塔の SUS 304 L 製シェルの残存肉厚を調べ、結果を図 5 に示す。6-18 段と実施例 1 はおろか比較例 1 と比べ広い範囲で許容範囲を超える腐食の進行が認められた。全体的に比較例 1 よりも腐食の進行が速く、腐食に対する影響が問題とされる結果であった。

【0032】

【発明の効果】

本発明の構成により、アミンを 40 重量%以上含有する高濃度酸性ガス除去用アミン水溶液に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を添加することにより、発泡を抑えながら有効に酸性ガスを除去することが可能となり、かつ除去装置の腐食も少なくすることが可能となる。

ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンは水への分散性が良好な為、長期に亘って使用しても装置材料の腐食が少なく、炭素鋼やステンレス鋼でも充分使用に耐えうる事が可能になった。

微粉末シリカは消泡持続性を高める目的で使用されるもので、BET 法による比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば消泡効果が長く持続する。

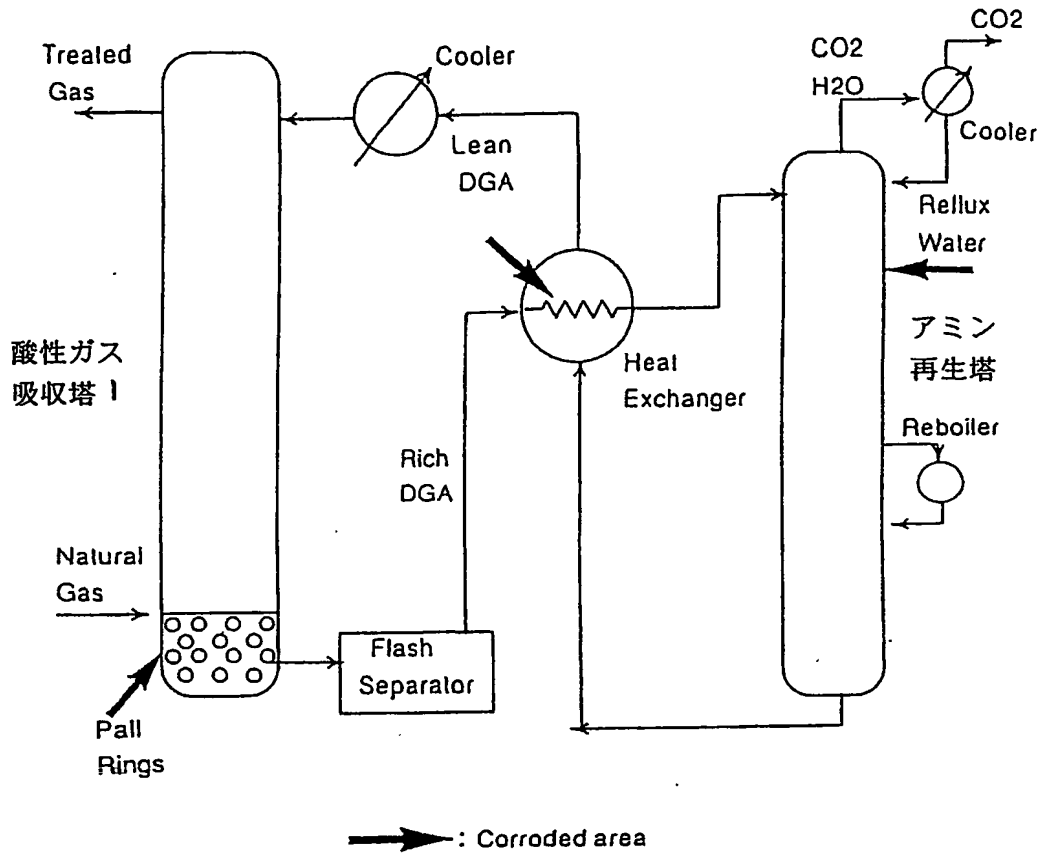
ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカの混合物の水溶液中での分散性を高める目的で、界面活性剤を添加することにより、より腐食抑制効果及び消泡効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

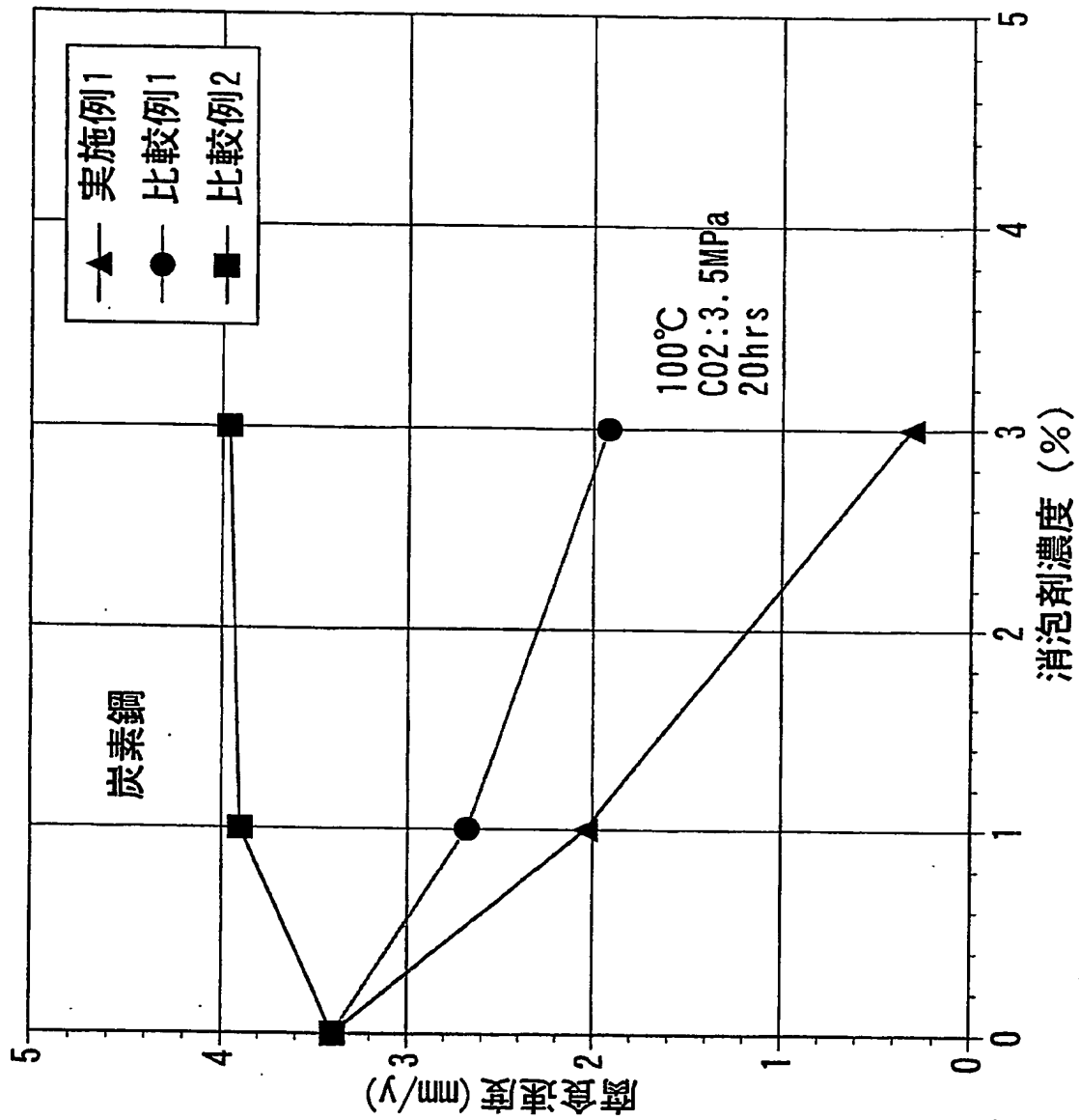
- 【図 1】 酸性ガス除去ユニットの概略図
- 【図 2】 実施例 1、比較例 1、比較例 2 の腐食に対する影響の比較図
- 【図 3】 添加剤の変更と発泡状況の変化を示す図
- 【図 4】 本発明の添加剤添加後の腐食性の推移を示す図
- 【図 5】 2 4 ケ月経過前後の再生塔の S U S 3 0 4 L 製シェルの残存肉厚を示す比較図

【書類名】 図面

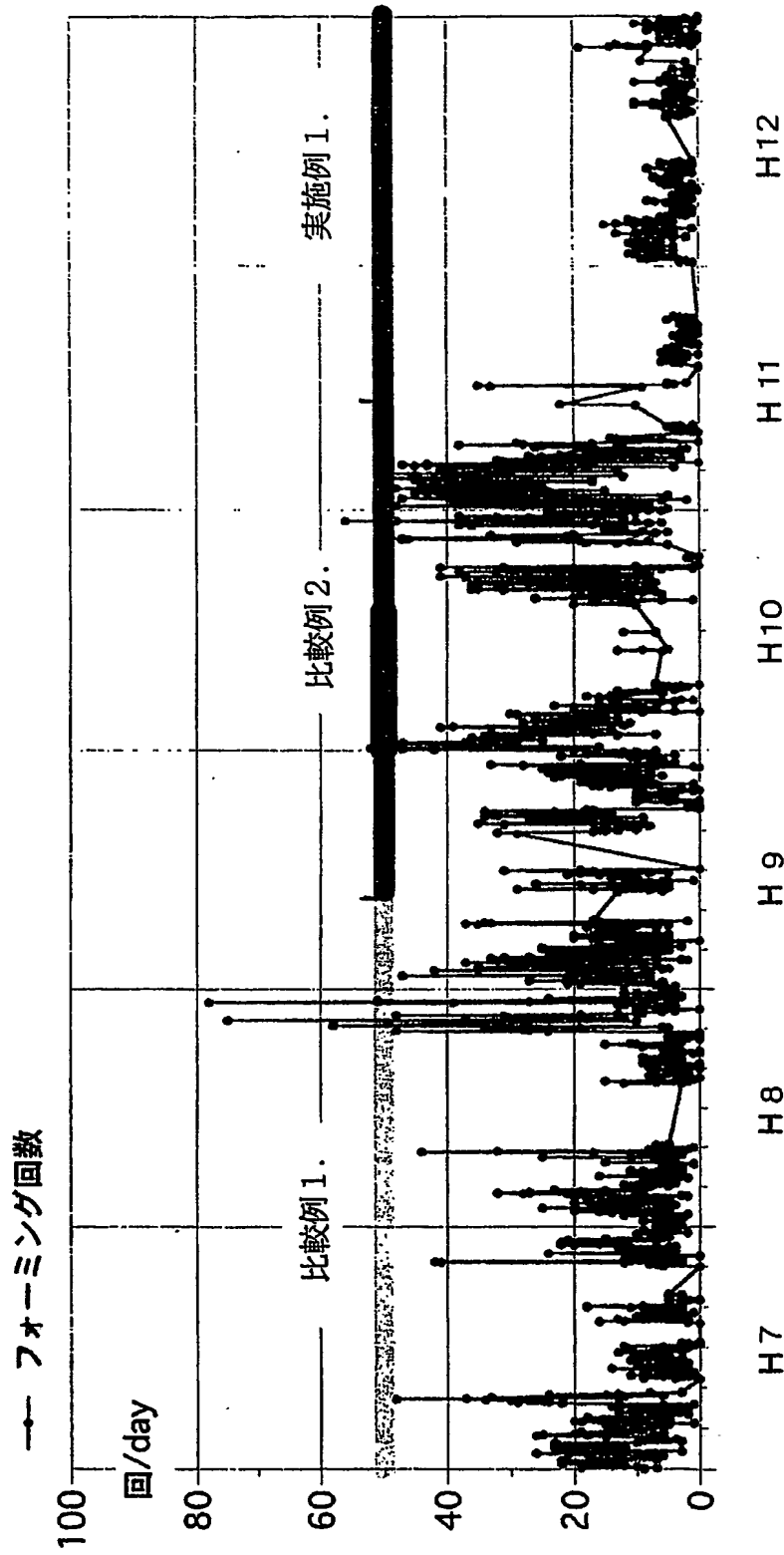
【図 1】



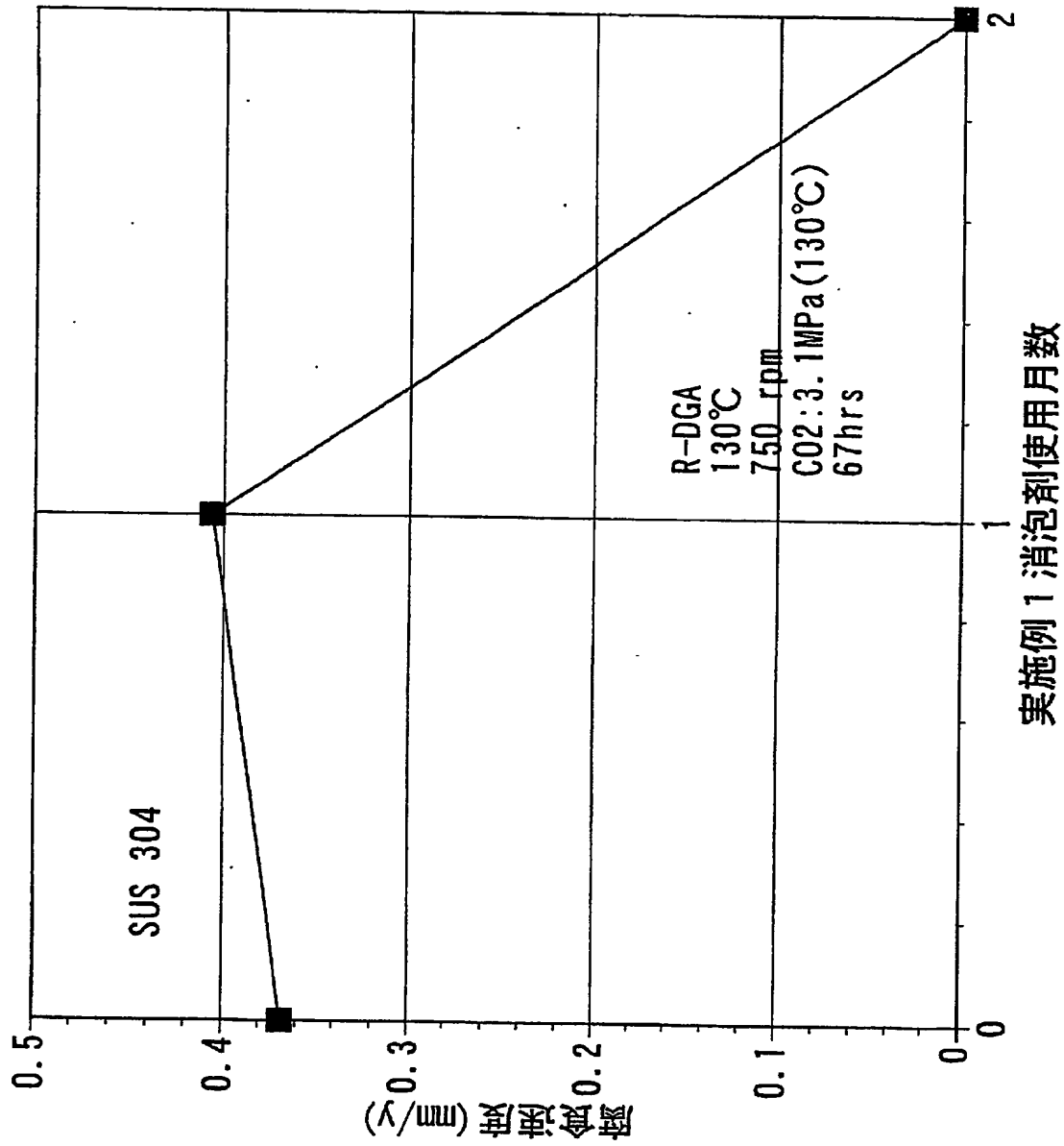
【図 2】



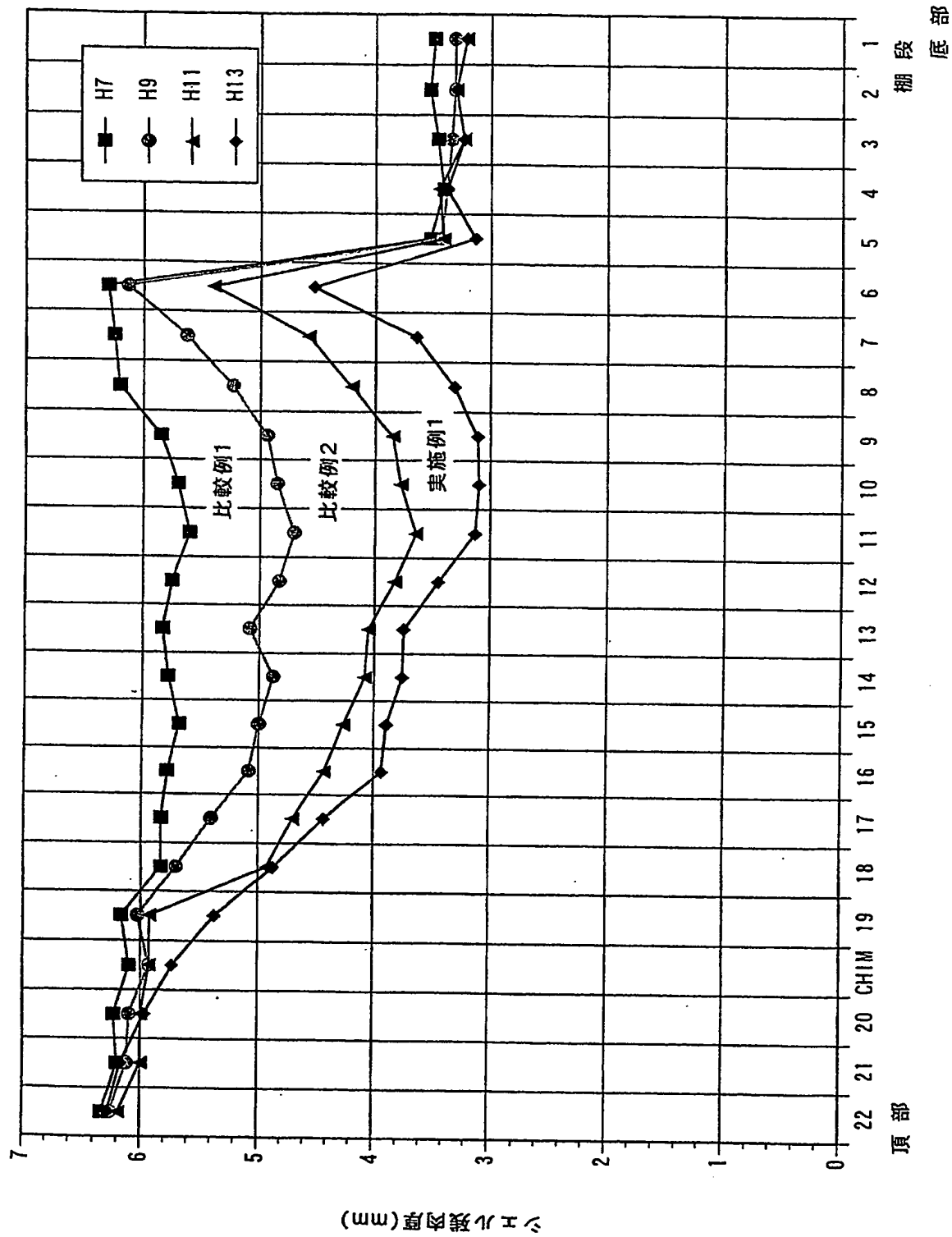
【図3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸性ガス除去用のアミン溶液が40%以上の高濃度でも、炭素鋼やステンレス鋼といった酸性ガス除去装置を構成する材料に対して、腐食抑制作用を有し、更に酸性ガス除去工程中に消泡作用を有する酸性ガス除去アミン溶液用の添加剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 アルカノールアミン（以下、アミンと略す）を40重量%以上含有する水溶液で酸性ガスを除去する酸性ガス除去アミン溶液に添加する添加剤において、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を0.1～5000ppm存在させる事を特徴とする酸性ガス除去アミン溶液用添加剤。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 3 6 1 1
受付番号	5 0 2 0 1 7 9 2 1 3 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月27日

次頁無

出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 9 6 0

特願 2 0 0 2 - 3 4 3 6 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 2 3 4 1 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 9 月 2 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都渋谷区幡ヶ谷 1 丁目 3 1 番 1 0 号

氏 名

帝国石油株式会社

特願 2002-343611

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更新月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社